



УДК 532

© 2009

І. В. Жиганюк

## Конфігураційні внески в енергію гідратації іонів лужних металів у водних розчинах

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

*Вивчаються конфігураційні внески в енергії взаємодії між іонами і молекулами води в електролітах у льодоподібному наближенні. Розраховані значення конфігураційних внесків в енергії гідратації  $Z^q$  іонів лужних металів у водних розчинах. Встановлена природа позитивної та негативної гідратації однозарядних іонів у водних розчинах.*

Процеси гідратації іонів у водних розчинах електролітів визначаються складним характером взаємодії між іоном, заряд якого розподілений в сферичній області навколо центра мас іона, та молекулою води із власним анізотропним розподіленням заряду. В роботі [1] запропоновано узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда взаємодії між іоном і молекулою води.

Узагальнений потенціал Стілінджера і Девіда складається з трьох внесків:

$$G = \Phi^I + \Phi^{II} + \Phi^S. \quad (1)$$

Сума першого і другого  $\Phi^I + \Phi^{II}$  внесків в (1) описує кулонівську взаємодію між іонами, відштовхування між іонами та ефекти поляризації аніона кисню  $O^{2-}$ . Вона збігається з потенціалом Стілінджера і Девіда [2].

Узагальнений потенціал (1), крім цього, включає потенціал  $\Phi^S$  додаткової поляризації аніона кисню, що виникає внаслідок ефекту м'якого відштовхування між іоном лужного металу та аніоном кисню в точці їх дотику. Як показано в [1], потенціал додаткової поляризації  $\Phi^S$  наближає поведінку узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда (1) до знайденої в квантово-хімічних розрахунках [3].

На зв'язок між просторовим розподілом заряду в домішкових іонах і характером взаємодії останніх з молекулами води, що оточують іони в водних розчинах електролітів, вказано у роботах [4–6].

Узагальнений потенціал [1] Стілінджера і Девіда дозволяє виконати прямі розрахунки енергій взаємодії між молекулами води та домішковими іонами в наближенні найближчих сусідів. Тим самим цей потенціал дає можливість розглянути мікроскопічну картину гідратації або, в широкому сенсі, сольватації іонів в розчинах.

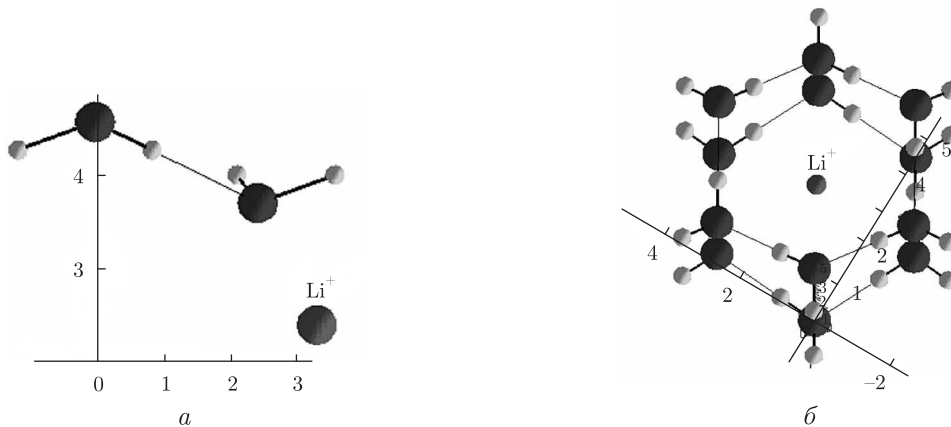


Рис. 1. Конфігурації комплексів:

*a* — іона  $\text{Li}^+$  і двох молекул води, орієнтованих згідно з рис. 2, *a*; *б* — іона  $\text{Li}^+$  і 12 молекул води, які утворюють гексагональну комірку льоду  $1h$

Енергія взаємодії між домішковим іоном та молекулами води, що оточують його у розчині, залежить як від взаємного розташування і орієнтації молекул води в околі іона, так і від густини молекул води. Таким чином, енергія іон-молекулярної взаємодії іонів у розчині розділяється на дві складові: конфігураційну, пов'язану з взаємною орієнтацією і взаємним розташуванням молекул води, і густину, яка залежить від густини молекулярних шарів навколо іона. Визначальною для енергії іон-молекулярної взаємодії у водних розчинах є саме конфігураційна складова. В роботі [6] наведено емпіричну залежність ентальпії гідратації іонів від ентропії. Лінійний характер цієї залежності свідчить, що конфігураційна складова енергії іон-молекулярної взаємодії у водному розчині є визначальною.

Метою даної роботи є визначення конфігураційних внесків в енергію гідратації іонів лужних металів у водних розчинах. Буде встановлена природа позитивної та негативної гідратації однозарядних іонів. Для цього домішковий іон розміщується в центрі комірки, утвореної молекулами води, які розташовані і орієнтовані так, як в гексагональній ґратці льоду  $1h$ .

У подальшому хвилею (наприклад,  $\tilde{A}$ ) позначаються безрозмірні величини. Зокрема, енергія буде вимірюватись в одиницях  $k_B T_r$ , де  $k_B$  — стала Больцмана і  $T_r = 297$  К.

За означенням, конфігураційний внесок в енергію гідратації  $\tilde{Z}_q$  іона дорівнює:

$$\tilde{Z}_q = -(\tilde{G}_{\text{I}^+(12W)}^{(0)} - \tilde{G}_{\text{K}^+(12W)}^{(0)}), \quad (2)$$

де  $\tilde{G}_{\text{I}^+(12W)}^{(0)}$  — енергія взаємодії іона  $\text{I}^+$  із його молекулярним оточенням (див. рис. 1, *б*);  $\tilde{G}_{\text{K}^+(12W)}^{(0)}$  — енергія взаємодії іона  $\text{K}^+$  з тим самим оточенням. Знак мінус в (2) пов'язаний із від'ємними значеннями відповідних енергій.

На відстанях, які значно перевищують довжину водневого зв'язку, і на відстанях безпосереднього контакту в околі домішкового іона потенціал взаємодії іона  $\text{K}^+$  і молекули води збігається з потенціалом взаємодії двох молекул води (орієнтованих, як у гексагональній ґратці лід  $1h$ ). Відмінності між цими потенціалами виникають тільки на відстанях, які відповідають утворенню водневого зв'язку. Тому в (2) значення енергії взаємодії іона з молекулами води порівнюється із значенням енергії взаємодії іона  $\text{K}^+$  з молекулами води в однакових конфігураціях.

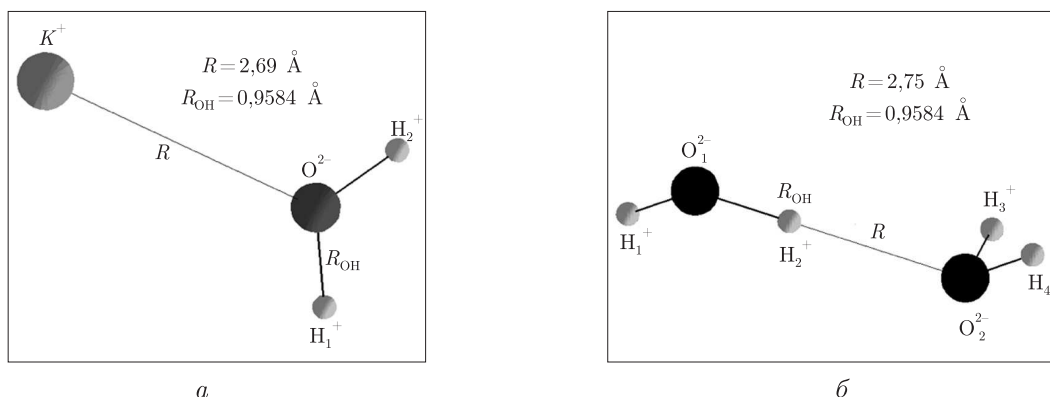


Рис. 2. Конфігурація комплексів:

*a* — іона  $K^+$  та молекули води; *б* — двох молекул води, з'єднаних водневим зв'язком, як у льоду  $1h$

Конфігураційна складова енергії взаємодії між молекулами води та іонами у водному розчині залежить від розподілу заряду в цих іонах. Іон  $K^+$  є ізобарним до атому  $Ag$  [6]. Кристалграфічний радіус іона  $K^+$  ( $R_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$ ) наближується до кристалграфічного радіуса аніона кисню  $O^{2-}$  ( $R_{O^{2-}} = 1,36 \text{ \AA}$ ). Таким чином, конфігураційна складова енергії гідратації  $\tilde{Z}_q$  (2) — це та частка конфігураційної енергії взаємодії іона  $I^+$  з молекулярним оточенням, яка зумовлена відмінностями в розподілі заряду в іонах  $I^+$  та  $K^+$ .

**Порівняння потенціалів взаємодії між іонами  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  і молекулою води у розчинах сильних електролітів.** Розглянемо потенціали взаємодії між іонами  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  і молекулою води в конфігурації, зображеній на рис. 2, *a*.

Згідно з [1], для визначення потенціалу  $G$  кожного з цих іонів і аніона кисню необхідно розрахувати значення параметрів  $\tilde{b}_{IO}$ ,  $\rho_{IO}^{-1}$ . Значення енергії взаємодії між іоном і молекулою води та відповідні відстані між центрами мас іонів і аніонів кисню, що використані для визначення параметрів  $\tilde{b}_{IO}$ ,  $\rho_{IO}^{-1}$ , отримано з квантово-хімічних розрахунків [3, 7] та експериментальних значень ентальпій [8]. Всі ці дані подано в табл. 1.

Потенціал  $G$  взаємодії двох молекул води нормовано на значення енергії взаємодії між ними в димері води, яка отримана в результаті квантово-хімічних розрахунків [7]. Взаємна орієнтація молекул води в димері є подібною до тої, що зображена на рис. 2, *б*. Вона є найбільш ймовірною в розчинах електролітів при температурах, нижчих за температуру динамічного фазового переходу у воді [9]. Параметри  $\tilde{b}_{OO}$ ,  $\rho_{OO}^{-1}$  потенціалу  $G$  (1) для

Таблиця 1. Значення відстаней  $R$  і відповідних їм енергій взаємодії  $\tilde{\Phi}_{I^+-W}^{(0)}$  [3], а також параметрів  $\tilde{b}_{IO}$ ,  $\rho_{IO}^{-1}$  узагальненого потенціалу Стілінджера і Девіда  $\tilde{G}(R)$  ( $^a$  — значення ентальпій із роботи [8],  $^b$  — значення енергії взаємодії молекул води в димері [7])

$I^+ - W$	$R =  r , \text{ \AA}$	$\tilde{\Phi}_{I^+-W}^{(0)}$	$\tilde{G}(R)$	
			$\tilde{b}_{IO}, \text{ \AA}$	$\rho_{OI}^{-1}, \text{ \AA}$
$Li^+ - W$	1,89	-59,681	11587,79	0,31877
$Na^+ - W$	2,249	-40,61	27313,52	0,31551
$K^+ - W$	2,69	-28,21	186426,5	0,27872
$Rb^+ - W$	2,76 <sup>a</sup>	-26,97 <sup>a</sup>	341366,9	0,26568
$Cs^+ - W$	2,98 <sup>a</sup>	-23,235 <sup>a</sup>	1515033,5	0,243829
$W - W$	3,00 <sup>b</sup>	-7,802 <sup>b</sup>	9635,354	0,57532

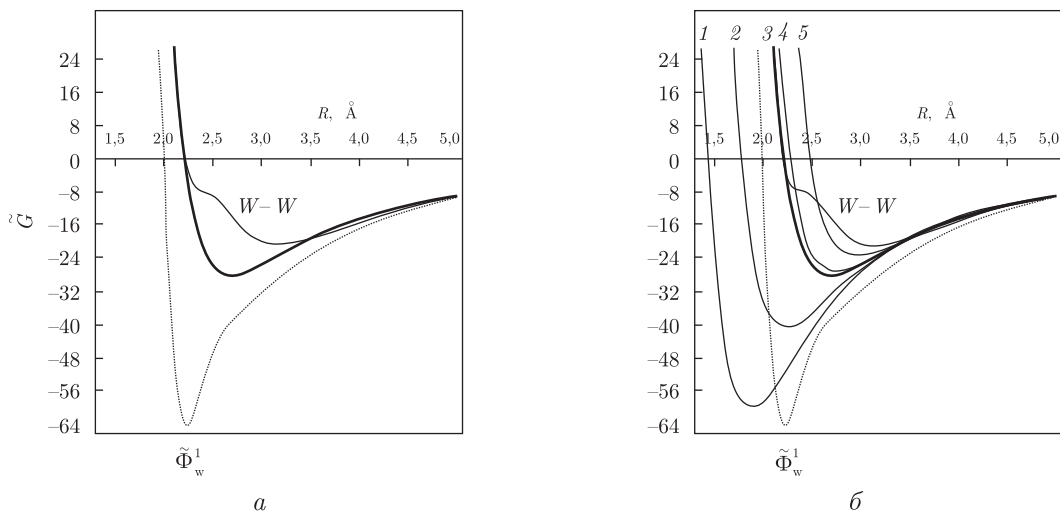


Рис. 3. Поведінка потенціалів взаємодії між:  
*a* — двома молекулами води  $W-W$ , орієнтованими як на рис. 2, *б*, та іоном  $K^+$  і молекулою води, як на рис. 2, *a*; *б* — іонами  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  і молекулою води

двох аніонів кисню, що входять до складу взаємодіючих молекул води у димері, наведені у табл. 1.

На рис. 3  $\tilde{\Phi}_W^I$  позначає першу частину потенціалу (1) взаємодії між двома молекулами води, орієнтованими згідно з рис. 2, *б*. Вона відповідає потенціалу прямої взаємодії (тут — відстань між центрами мас іона та аніона кисню із складу молекули води).

На рис. 3, *a* порівнюються потенціали взаємодії між іоном  $K^+$  і молекулою води (виділена крива) та між двома молекулами води (позначено  $W-W$ ). Побудовані на рис. 3, *a* потенціали відповідають конфігураціям частинок, наведених на рис. 2. Збіг потенціалів взаємодії іона  $K^+$  з молекулою води  $\tilde{G}(R)_{K^+-W}$  та двох молекул води  $\tilde{G}(R)_{W-W}$ , орієнтованих, як у ґратці льоду  $1h$ , відбувається на двох інтервалах відстаней між центрами мас іонів: 1)  $1,9 < R < 2,25 \text{ \AA}$  і 2)  $3,5 < R < 5,0 \text{ \AA}$ . В них  $\Delta\tilde{G}(R) = -(\tilde{G}_{W-W}(R) - \tilde{G}_{K^+-W}(R))$  прямує до нуля. З рис. 3 випливає, що  $\Delta\tilde{G}(R)$  помітно відрізняється від нуля тільки в інтервалі відстаней  $2,25 < R < 3,5 \text{ \AA}$ . В цьому інтервалі потенціал  $\tilde{G}_{W-W}(R)$  взаємодії між двома молекулами води утворює своєрідну сходинку, яка утворюється внаслідок додаткової поляризації електронної оболонки аніона кисню  $O_2^{2-}$  другої молекули води в димері (як позначено на рис. 2, *б*) під впливом катіона водню  $H_2^+$  першої молекули води при зменшенні відстані  $O_1^{2-}-O_2^{2-}$  між центрами мас аніонів кисню. Таким чином, потенціал взаємодії між іоном  $K^+$  і молекулою води  $\tilde{G}_{K^+-W}(R)$  є подібним до потенціалу  $\tilde{G}_{W-W}(R)$  взаємодії між двома молекулами води в конфігураціях, зображених на рис. 2. Саме завдяки цій обставині означення конфігураційних внесків в енергії гідратації іона подається у формі (2).

Порівняння потенціалів взаємодії двох молекул води  $\tilde{G}_{W-W}(R)$  з їх прямою взаємодією  $\tilde{\Phi}_W^I$  вказує на особливу роль поляризаційної складової потенціалу (1) взаємодії двох молекул води.

**Позитивна та негативна гідратації однозарядних іонів.** Енергія взаємодії між іонами і молекулами води в розчині складається з конфігураційної та густинної частин. Конфігураційна частина енергії визначається відносною орієнтацією молекул води в околі

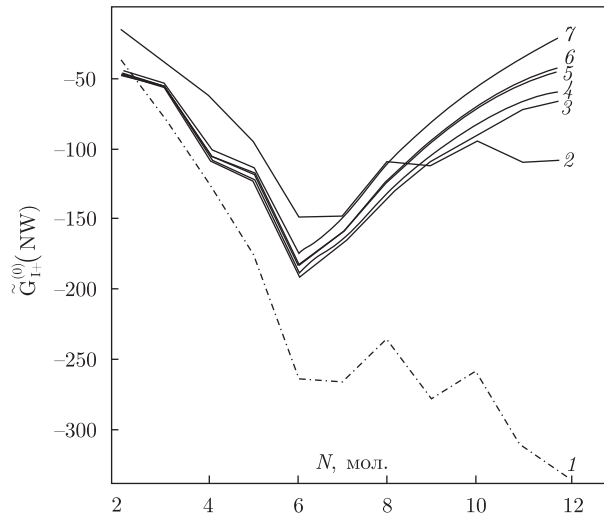


Рис. 4. Значення конфігураційних складових енергій: 1 — прямої взаємодії  $\tilde{\Phi}_I^{(0)}$  молекул води в комірці без іона; 2 — прямої і поляризаційної взаємодії  $\tilde{G}_{(NW)}^{(0)}$  молекул води в комірці без іонів; взаємодії іонів  $\text{Li}^+$  (3),  $\text{Na}^+$  (4),  $\text{K}^+$  (5),  $\text{Rb}^+$  (6),  $\text{Cs}^+$  (7) і молекул води, розташованих згідно з рис. 1

іона з урахуванням енергії поляризації аніонів кисню, що входять до складу молекул води. Густина частина енергії взаємодії визначається відстанями між іонами і молекулами води у розчині. Оцінки густинної частини енергії взаємодії однозарядних іонів показують, що вона не перевищує 10% від повної енергії взаємодії.

Льодоподібний характер локального розташування і орієнтацій молекул води зберігається у розчині до температури динамічного фазового переходу при  $T^* \approx 310 \text{ K}$  [4, 9].

На рис. 1, б іон  $\text{Li}^+$  розташований в центрі гексагональної льодоподібної комірки з 12 молекул води. Це кінцева конфігурація комплексу іон — комірка. Розглядається також 10 проміжних конфігурацій комплексів: іон — 11 молекул води, іон — 10 молекул води, ..., іон — дві молекули води, як на рис. 1, а. Проміжні конфігурації утворюються шляхом послідовного вилучення молекул води з вихідної конфігурації на рис. 1, б. Вилучення молекули води із гексагональної комірки, яка складається з двох шестимолекулярних кілець, відбувається послідовно, починаючи з нижнього кільця. Орієнтація молекул води залишається незмінною. Значення конфігураційних складових енергій взаємодії  $\tilde{G}_{I+(NW)}^{(0)}$  іонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  з відповідною кількістю молекул води наведені в табл. 2. Характер залежності  $\tilde{G}_{I+(NW)}^{(0)}$  від кількості молекул води подано на рис. 4. Безпосереднє порівняння цих енергій між собою вказує на виділену роль іона  $\text{K}^+$  (крива 5) у визначенні позитивної та негативної гідратації іонів.

Таблиця 2. Значення конфігураційних внесків в енергію взаємодії між іонами і молекулами води та в енергії гідратації  $\tilde{Z}_q$  іонів згідно з (2)

Конфігураційні складові	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
$\tilde{G}_{I+(2W)}^{(0)}$	-47,8497	-47,2466	-46,15038	-45,9577	-44,4171
$\tilde{G}_{I+(12W)}^{(0)}$	-65,8649	-58,5484	-43,89826	-40,8193	-18,8856
$\tilde{Z}_q$	21,967	14,650	0	-3,079	-25,013

Порівняння конфігураційних складових енергії взаємодії  $N$  молекул води  $\tilde{G}_{(NW)}^{(0)}$  в ко-мірці з енергією їх прямої взаємодії  $\tilde{\Phi}_1^{(0)}$  (крива 1) підтверджує, що поляризаційна складова є визначальною для енергії взаємодії між молекулами води.

Крім значень конфігураційних внесків в енергію взаємодії іонів  $\tilde{G}_{I+(2W)}^{(0)}$ ,  $\tilde{G}_{I+(12W)}^{(0)}$  з молекулами води, табл. 2 містить також значення конфігураційних внесків в енергію гідратації  $\tilde{Z}_q$  цих іонів у водних розчинах.

Знак енергії гідратації іона лужного металу у водних розчинах електролітів залежить, передусім, від знаку конфігураційної складової енергії гідратації іона  $\tilde{Z}_q$ . В свою чергу, остання залежить від відмінностей у розподілі заряду в іонах  $I^+$  та  $K^+$ .

*Автор висловлює глибоку вдячність проф. М. П. Маломузю за численні обговорення всіх питань, порушених у роботі, та акад. Л. А. Булавину за підтримку виконаної роботи і обговорення результатів дослідження.*

1. Жиганюк І. В. Особливості взаємодії іонів з молекулами води // Доп. НАН України. – 2009. – № 8. – С. 77–82.
2. Stillinger F. H., David C. W. Polarization model for water and its ionic dissociation products // J. Chem. Phys. – 1978. – **69**. – P. 1473–1484.
3. Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E. Study of the structure of molecular complexes. V. Heat of formation for the  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $F^-$  and  $Cl^-$  ion complexes with a single water molecule // Ibid. – 1973. – **59**. – P. 5842–5848.
4. Булавін Л. А., Кармазіна Т. В., Клепко В. В., Слісєнко В. І. Нейтронна спектроскопія конденсованих середовищ. – Київ: ВД “Академперіодика”, 2005. – 640 с.
5. Адаменко І. І., Булавін Л. А. Фізика рідин та рідинних систем. – Київ: АСМІ, 2006. – 660 с.
6. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Ленинград: Химия, 1984. – 272 с.
7. Kistenmacher H., Lie G. C., Popkie H., Clementi E. Study of the structure of molecular complexes. VI. Dimers and small clusters of water molecules in the Hartree-Fock approximation // J. Chem. Phys. – 1974. – **61**. – P. 546–561.
8. Džidić I., Kebarle P. Hydration of the Alkali Ions in the Gas Phase. Enthalpies and Entropies of Reactions  $M^+(H_2O)_{n-1} + H_2O = M^+(H_2O)_n$  // J. Phys. Chem. – 1970. – **74(7)**. – P. 1466–1474.
9. Bulavin L. A., Fisenko A. I., Malomuzh N. P. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water // Chem. Phys. Letters. – 2008. – **453**. – P. 183–187.

Одеський національний університет ім. І. І. Мечнікова

Надійшло до редакції 22.04.2009

**I. V. Zhyganiuk**

## **Configurational contributions to the hydration energy for ions of alkali metals in water-electrolyte solutions**

*Configurational contributions to the electrostatic interaction of ions and water molecules in water-electrolyte solutions are studied within the ice-like approach. The corresponding contributions to the hydration energy for ions of alkali metals are calculated. The nature of positive and negative hydrations for singly charged ions in water-electrolyte solutions is established.*